

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C08F 279/04

(45) 공고일자 2004년07월27일
(11) 등록번호 10-0441799
(24) 등록일자 2004년07월16일

(21) 출원번호	10-2001-0065968	(65) 공개번호	10-2003-0033820
(22) 출원일자	2001년10월25일	(43) 공개일자	2003년05월01일

(73) 특허권자 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 김건수
전라남도여수시화치동70-1엘지화학SR연구소

이준태
전라남도여수시화치동70-1엘지화학SR연구소

박동진
전라남도여수시화치동70-1엘지화학SR연구소

(74) 대리인 이병현

심사관 : 김장강

(54) 고무강화 열가소성 수지의 제조방법

요약

본 발명은 내충격성과 광택성 및 내화학성이 뛰어난 스티렌계 수지의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고무 함량이 높은 그래프트 열가소성 수지와 스티렌계 공중합체를 혼합할 때 다양한 종류의 스티렌계 공중합체와 혼합할 수 있는 그래프트 열가소성 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

색인이

내충격성, 내화학성, 열가소성 수지, 고무함량

명세시

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 내충격성과 광택성 및 내화학성이 뛰어난 스티렌계 수지조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고무함량이 높은 그래프트 열가소성 수지와 스티렌계 공중합체를 혼합할 때 다양한 종류의 스티렌계 공중합체와 혼합할 수 있는 그래프트 열가소성 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

일반적으로 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(이하 ABS라 함)공중합체 수지는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체에 그라프트 된 고무성분을 첨가함으로써 내충격성, 내약품성, 가공성 및 표면광택성 등을 결정한다. 사용 목적에 따라 고무함량이 높은 그라프트 수지와 스티렌계 공중합체의 함량을 조절하거나 혼합에 사용되는 스티렌계 공중합체의 단량체 조성비를 조절한다.

이와 같은 방법으로 고무강화 열가소성 수지 조성물을 제조하는데 문제점은 혼합에 사용되는 스티렌계 공중합체의 종류에 따라 그라프트 열가소성 수지의 물성 및 성형성의 차이가 다소 크게 나타나고, 심한 경우 특정 목적의 제품에 적합한 물성을 구현할 수 없는 경우도 있다. 즉, 그라프트 된 고무가 어느 종류의 스티렌계 공중합체에는 물성이 아주 좋게 나타나지만 다른 조성을 가지는 스티렌계 공중합체에서는 물성이 아주 형편 없게 나온다. 따라서, 가장 이상적인 경우에는 특정 목적의 제품에 맞게 그라프트 된 고무 성분을 각각 유화중합 해야 되지만 이 경우 생산성이 크게 저하된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 고무함량이 높은 그라프트 공중합체를 제조할 때 분자량 분포를 2.0 이상, 바람직하게는 2.3 이상을 갖도록 넓게 만듦으로써 여러 종류의 스티렌계 공중합체와 혼합하여 사용할 수 있도록 하는 그라프트 공중합 방법에 관한 내용이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

1) 그라프트 공중합

폴리부타디엔 고무 라텍스 40 내지 70 중량부에 방향족 비닐 화합물 15 내지 30 중량부, 비닐시안화합물 10 내지 25 중량부, 유화제 0.6 내지 2.0 중량부, 분자량조절제 0.1 내지 1.0 중량부, 과산화물 0.05 내지 0.5 중량부, 환원제 0.005 내지 0.05 중량부 등을 이용하여 그라프트 공중합시킨다.

사용되는 방향족 비닐화합물로는 스티렌, 알파메틸스티렌, 알파에틸스티렌, 파라메틸 스티렌 등을 들 수 있고, 그 중 스티렌이 적당하다.

비닐시안화합물로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등이 있고, 그 중 아크릴로니트릴이 적합하며 이외 제 3의 단량체로 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-프로필말레이미드, N-페닐말레이미드, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 브틸 아크릴레이트, 아크릴산, 무수 말레산 등의 비닐계 단량체를 공중합 성분으로 소량 포함할 수 있다.

사용하는 단량체 총량의 0 내지 40 중량%는 초기 반응에서 일괄 투입 후 반응을 시키고 투입한 단량체 전환율이 20% 내지 100%가 되면 0 내지 50 중량%를 투입하고, 앞서의 단량체와의 전환율이 30 내지 100%가 되면 나머지 단량체를 일괄 투입 또는 연속투입 하고, 투입이 완료되면 일정시간 숙성단계를 거친다. 이 때에 각각의 단계에서 투입하는 온도와 개시제의 양 및 종류, 산화환원제의 양 및 종류는 넓은 분자량 분포를 가질 수 있도록 선택하여 투입할 수 있다.

유화제로는 알킬 아릴 설퍼네이트, 알카리메틸 알킬 설퍼이트, 설퍼네이트화된 알킬에스테르, 지방산의 비누, 로진산의 알카리염 등이며 이들 단독 또는 2 중 이상의 혼합물로도 사용가능하다.

분자량 조절제로는 메르캅탄류가 흔히 사용되며 그 중 3 급 도데실 메르캅탄이 적당하다.

과산화물로는 3 급 부틸 하이드로 퍼옥사이드, 큐멘하이드로 퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠하이드로 퍼옥사이드 등과 같은 유기 과산화물과 과황산 칼륨염 등과 같은 무기 과산화물이 사용되고, 환원제로는 소디움포름알데히드 슬록실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제 1 철, 텍스트로즈, 피롤린산나트륨, 아황산나트륨 등이 있고, 그 중 황산 제 1 철이 적당하다.

본 발명에서는 유기 과산화물을 반응기내에 투입한 후 환원제를 투입하여 반응을 개시하였다. 하지만 무기 과산화물을 사용할 수도 있다. 그리고, 분자량 분포를 넓게 할 목적으로 초기 반응에서는 저온 반응(40℃~60℃) 및 적은 산화환원제의 양을 통해 이루어졌고, 반응의 후반부에서는 상대적으로 높은 온도 (60℃~80℃)와 많은 산화환원제를 사용하였으며 경우에 따라 분자량 조절제를 사용하였다.

이렇게 중합된 라텍스를 널리 알려진 응집제인 황산, $MgSO_4$, $CaCl_2$ 또는 $Al_2(SO_4)_3$ 등으로 응집한 후, 세척, 탈수, 건조하여 분말을 얻는다.

2) 그라프트 공중합체와 스티렌계 공중합체의 혼합

상기 분말과 일반적인 스티렌계 공중합체를 혼련하여 고무강화 열가소성 수지를 얻는다.

사용되는 스티렌계 공중합체로는 폴리스티렌, 스티렌-알파메틸스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-알파메틸스티렌의 삼원공중합체, 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-알파메틸스티렌-메틸메타크릴레이트 삼원공중합체 등이 있고, 그중 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체가 적당하다.

혼합 방법으로는 통상의 가공기기, 예를 들면 각종 압출기, 밴바리믹서, 니더, 물 등의 널리 알려진 기기를 이용할 수 있다.

필요에 따라 페놀계, 인계, 유황계 등의 산화안정제, 벤조트리아졸계나 아민계 등의 광안정제, 스테아릴알코올이나 에틸렌비스스테아릴아미드 등의 윤활제, 자외선 흡수제, 가소제, 착색제, 난연제, 증강제, 상용화제, 발포제, 목분, 충전제, 금속분, 향균제, 향균방이제, 실리콘 오일, 커플링제 등의 널리 알려진 첨가제를 적절히 배합하는 것이 가능하다. 이하 실시예를 들고 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예로 한정되는 것은 아니다.

실시에 중의 각종 측정 항목은 다음에 따랐다.

㉓ 그래프트율 :

파우더 2그램을 아세톤 100 밀리리터로 24 시간 동안 교반하여 고무성분에 그래프트 되지 않은 스티렌계 공중합체를 용해한 후 초원심분리로 겔과 졸을 분리하여 다음의 식으로 그래프트율을 구하였다.

$$\text{그래프트율}(\%) = \frac{\text{겔무게} - \text{고무무게}}{\text{분말무게} - \text{고무무게}} \times 100$$

㉔ 중량평균분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn) :

그래프트율 측정시에 분리한 졸 부분을 응집, 건조하여 스티렌계 공중합체를 얻고, 이를 THF에 용해하여 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 분석기기를 이용하여 분자량과 분자량 분포를 측정하였다.

㉕ 아이조드 충격강도 시험 :

ASTM D256의 방법에 따라 측정하였다. 시편의 두께는 1/4 인치 이다.

㉖ 인장시험 : 인장강도는 ASTM D638 방법으로 측정하였다.

㉗ 유동지수(Melt Flow Rate) :

220℃, 10Kg의 조건 하에서 ASTM D1238 방법으로 측정하였다.

㉘ 표면광택 : 45° 각도에서 ASTM D528방법으로 측정하였다.

㉙ 성형성 :

두께 1mm의 스파이럴형 금형을 이용하고, 사출온도 200℃, 사출압력 75bar로 사출하여 수지가 성형된 길이를 측정하였다.

[실시예] 고무함량이 높은 그래프트 공중합체의 제조

실시예 1

가열장치가 설치된 중합반응기 내에 입자크기 3000Å 정도의 고무 라텍스 55 중량부, 이온교환수 145 중량부, 아크릴로니트릴 4.8 중량부, 스티렌 12 중량부, 로진산 칼륨 0.2 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.01 중량부를 투입한다.

반응기 내부의 온도가 45℃가 되면 텍스트로즈 0.0045, 피롤린산 나트륨 0.002, 황산제일철 0.0005 중량부를 투입하여 중합반응을 개시한다. 반응온도를 55℃로 유지하여 중합전환율이 50%가 되면 다시 텍스트로즈 0.0045, 피롤린산 나트륨 0.002, 황산제일철 0.0005 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.01 중량부를 투입한 후 온도를 상승시켜서 70℃가 되게한다. 이때의 전환율은 70%가 되도록 한다.

텍스트로즈 0.045, 피롤린산 나트륨 0.02, 황산제일철 0.005를 투입한 후별도의 혼합장치에서 아크릴로니트릴 7.8 중량부, 스티렌 20.4 중량부, 이온교환수 25 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.1 중량부, 로진산 칼륨 0.9 중량부, 3 급 도데실메르캅탄 0.3 중량부를 혼합하여 유화액을 만들어 70℃에서 2 시간 동안 투입한다. 단량체 유화액의 투입이 끝난 후, 텍스트로즈 0.08, 피롤린산 나트륨 0.05, 황산제일철 0.001, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.05를 일괄적으로 반응기에 투입한 다음 온도를 80℃까지 1 시간에 걸쳐 승온한 다음 반응을 종결하였다.

여기에 산화방지제를 투입한 후 10% 황산 수용액으로 용착시킨 다음 세척 및 건조하여 분말의 그래프트 공중합체를 얻었다. 그래프트 공중합체의 분자량 및 분자량 분포와 그래프트율을 표 1에 나타내었다.

실시예 2

가열장치가 설치된 중합반응기 내에 입자크기 3000Å 정도의 고무 라텍스 55 중량부, 이온교환수 145 중량부, 아크릴로니트릴 2.4 중량부, 스티렌 6 중량부, 로진산 칼륨 0.1 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.01 중량부를 투입한다.

반응기 내부의 온도가 45℃가 되면 텍스트로즈 0.0045, 피롤린산 나트륨 0.002, 황산제일철 0.0005 중량부를 투입하여 중합반응을 개시한다. 반응온도를 55℃로 유지하여 중합전환율이 80%가 되도록 한다.

다시 아크릴로니트릴 2.4 중량부, 스티렌 6 중량부, 로진산 칼륨 0.1 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.01 중량부, 텍스트로즈 0.0045, 피롤린산 나트륨 0.002, 황산제일철 0.0005 중량부를 투입하여 서서히 온도를 70℃까지 상승하여 중합전환율이 70%가 되도록 한다.

텍스트로즈 0.045, 피롤린산 나트륨 0.02, 황산제일철 0.005를 투입한 후별도의 혼합장치에서 아크릴로니트릴 7.8 중량부, 스티렌 20.4 중량부, 이온교환수 25 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.1 중량부, 로진산 칼륨 0.9 중량부, 3 급 도데실메르캅탄 0.3 중량부를 혼합하여 유화액을 만들어 70℃에서 2 시간 동안 투입한다. 단량체 유화액의 투입이 끝난 후, 텍스트로즈 0.08, 피롤린산 나트륨 0.05, 황산제일철 0.001, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.05를 일괄적으로 반응기에 투입한 다음 온도를 80℃까지 1 시간에 걸쳐 승온한 다음 반응을 종결하였다.

여기에 산화방지제를 투입한 후 10% 황산 수용액으로 용착시킨 다음 세척 및 건조하여 분말의 그래프트 공중합체를 얻었다.

실시예 3 내지 실시예 5

그래프트 공중합체와 스티렌계 공중합체의 배합에 의한 고무강화 열가소성 수지 조성물의 제조

실시예 1에서 제조된 그래프트 공중합체 30중량부에 스티렌계 공중합체 70 중량부와 소량의 열안정제 및 활제를 배합한 후 압출기에서 혼합하여 고무강화 열가소성 수지 조성물을 얻었다.

배합에 사용된 스티렌계 공중합체는 다음과 같다.

실시예 3에 사용된 스티렌계 공중합체는 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체로서 중량평균분자량 10만, 아크릴로니트릴 함량이 24 중량% 인 수지이다.(AS수지 1)

실시예 4에 사용된 수지는 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체로서 중량평균분자량 14만, 아크릴로니트릴 함량이 28 중량% 인 수지이다.(AS수지 2)

실시에 5에 사용된 수지는 아크릴로니트릴-스티렌-알파메틸스티렌 삼원공중합체로서 중량평균분자량 9만, 아크릴로니트릴 30 중량%, 알파메틸스티렌 65 중량%, 스티렌 5중량% 인 수지이다.(AS수지 3)

위와 같은 방법으로 얻은 고무강화 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성을 측정하여 표 2에 나타내었다.

실시에 6 내지 실시예 8

상기 실시예 3 내지 실시예 5에서와 동일한 방법으로 실시하되, 실시예 2에서 제조한 그래프트 공중합체와 스티렌계 공중합체를 배합하여 고무강화 열가소성 수지 조성물을 얻었다.

실시에 6에 사용된 스티렌계 공중합체는 AS수지 1이고, 실시예 7과 실시예 8에서 사용된 수지는 각각 AS수지 2와 AS수지 3이다.

[비교예] 그래프트 공중합체의 제조

비교예 1

가열장치가 설치된 중합반응기 내에 입자크기 3000Å 정도의 고무 라텍스 55 중량부, 이온교환수 145 중량부에 별도의 혼합장치에서 아크릴로니트릴 12.6 중량부, 스티렌 32.4 중량부, 이온교환수 25 중량부, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.12 중량부, 로진산 칼륨 1.1 중량부, 3 급 도데실메르캅탄 0.3 중량부를 혼합하여 유화액을 만들어 70℃에서 4 시간 동안 투입한다. 이 때, 텍스트로즈 0.054, 피롤린산 나트륨 0.024, 황산제일철 0.006 역시 연속적으로 같이 투입한다.

단량체 유화액의 투입이 끝난 후, 텍스트로즈 0.08, 피롤린산 나트륨 0.05, 황산제일철 0.001, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 0.05를 일괄적으로 반응기에 투입한 다음 온도를 80℃까지 1 시간에 걸쳐 승온한 다음 반응을 종결하였다. 여기에 산화방지제를 투입한 후 10% 황산 수용액으로 용착시킨 다음 세척 및 건조하여 분말의 그래프트 공중합체를 얻었다.

비교예 2 내지 비교예 4

상기 실시예 3 내지 실시예 5와 동일한 방법으로 실시하되, 비교예 1에서 제조된 그래프트 공중합체를 사용하여 고무강화 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

비교예 2에서 사용된 스티렌계 공중합체는 AS수지 1이고, 비교예 3과 비교예 4에서 사용된 수지는 각각 AS수지 2와 AS수지 3이다.

[표 1]
그래프트 공중합체의 제조

	실시에 1	실시에 2	비교예 1
중량평균분자량(Mw)	98000	111000	71000
분자량 분포(Mw/Mn)	2.44	2.59	2.18
그래프트율	43	47	40

[표 2]
그래프트 공중합체와 스티렌계 공중합체의 배합에 의한 고무강화 열가소성 수지 조성물의 제조

		실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	비교예 2	비교예 3	비교예 4
그래프트 공중합체	종류	실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 2	실시에 2	실시에 2	비교예 1	비교예 1	비교예 1
	함량	30	30	30	30	30	30	30	30	30
AS수지 1		70	-	-	70	-	-	70	-	-
AS수지 2		-	70	-	-	70	-	-	70	-
AS수지 3		-	-	70	-	-	70	-	-	70
충격강도		23	35	23	25	37	21	20	35	16
유동지수		38	17	17	40	18	16	36	16	13
인장강도		451	532	550	455	535	543	440	527	531
표면광택		98	94	91	99	93	91	96	89	90
성형성		120	105	104	119	102	103	112	101	104

발명의 효과

본 발명은 내충격성과 광택성 및 내화화성이 뛰어난 스티렌계 수지의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 의거 고무 함량이 높은 그라프트 열가소성 수지와 스티렌계 공중합체를 혼합할 때 다양한 종류의 스티렌계 공중합체와 혼합할 수 있는 그라프트 열가소성 수지를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

고무함량이 높은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 그라프트 공중합체를 제조함에 있어서, 회분식 반응기에서 유화중합에 의해, 폴리부타디엔 고무 라텍스 40 내지 70 중량부에 단량체로서 방향족 비닐 화합물 15 내지 35 중량부, 비닐시안화합물 10 내지 25 중량부를 그라프트 공중합하여 제조하되, 그라프트 공중합체의 분자량 분포를 2.3 이상 넓게 갖도록 함으로써 여러 종류의 스티렌계 공중합체와 혼합하여 사용할 수 있도록, 단량체 총량의 0 내지 40 중량%는 초기 반응에서 일괄 투입하여 반응시키고, 투입한 단량체 전환율이 20% 내지 100%가 되면 단량체 총량의 0 내지 50 중량%를 투입하여 반응시키고, 전환율이 30 내지 100%가 되면 나머지 단량체를 일괄 투입 또는 연속 투입하는 방식으로 단량체의 투입방법을 조절하는 것을 특징으로 하는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 그라프트 공중합체의 제조방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1항의 방법에 따라 제조되며, 분자량 분포가 2.3 이상인 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 그라프트 공중합체.

청구항 4.

제 3항의 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 그라프트 공중합체와 스티렌계 공중합체를 포함하는 고무강화 열가소성 수지 조성물로서, 상기 스티렌계 공중합체가 중량평균분자량 8만 내지 20만, 아크릴로니트릴의 함량이 20 중량% 내지 35 중량% 인 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 또는 아크릴로니트릴의 함량이 25 중량% 내지 35 중량%, 알파메틸스티렌의 함량이 60 중량% 내지 70 중량%, 스티렌의 함량이 0 내지 10 중량%인 아크릴로니트릴-스티렌-알파메틸스티렌 삼원공중합체 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고무강화 열가소성 수지 조성물.